

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-180069

(43)Date of publication of application : 18.07.1995

(51)Int.Cl.

C23C 28/00
B05D 7/14
B32B 15/08
C23C 2/06
// C09D 5/00

(21)Application number : 05-323569

(22)Date of filing : 22.12.1993

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(72)Inventor : KAMIGAKI TADAYOSHI
MIKI KENJI**(54) SURFACE TREATED STEEL SHEET EXCELLENT IN COATING SUITABILITY, CORROSION RESISTANCE AND CHROME ELUTION RESISTANCE****(57)Abstract:**

PURPOSE: To prevent the elution of chrome and to improve the corrosion resistance and coating suitability in a steel sheet by forming a resin film coated with a water-soluble resin or water-based emulsion (water-based resin) contg. a reducing agent and executing drying on a chromate treated film of a galvanized or galvanized steel sheet.

CONSTITUTION: As for resin applied on a chromate treated film, there is no limitation in particular only if it is one stably mixed with a reducing agent. In general, one or two kinds of resins such as acrylic resin, polyester resin, polyethylene resin, epoxy resin are mixedly used. As for the reducing agent, there is also no limitation, but glycerol, polyethylene glycol, polyvinyl alcohol or the like are preferably used. Preferably, the amt. of the reducing agent to be added to the water-based resin is regulated to 2 to 20 pts.wt. to 100 pts.wt. resin expressed in terms of solid contents, and the coating weight is regulated to the range of 0.3 to 1.0g/m².

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C), 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-180069

(43) 公開日 平成7年(1995)7月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 28/00		C		
B 0 5 D 7/14		A		
B 3 2 B 15/08		G		
C 2 3 C 2/06				
// C 0 9 D 5/00	P P T			
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)				

(21) 出願番号 特願平5-323569

(22) 出願日 平成5年(1993)12月22日

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 上垣 忠義

兵庫県加古川市金沢町1番地 株式会社神

戸製鋼所加古川製鉄所内

(72) 発明者 三木 賢二

兵庫県加古川市金沢町1番地 株式会社神

戸製鋼所加古川製鉄所内

(74) 代理人 弁理士 牧野 逸郎

(54) 【発明の名称】 塗装性、耐食性及び耐クロム溶出性にすぐれる表面処理鋼板

(57) 【要約】

【目的】 クロメート処理を施した亜鉛又は亜鉛系合金めつき鋼板からのクロムの溶出防止を図ると共に、耐食性及び塗装性をも改善した表面処理鋼板を提供することにある。

【構成】 鋼板の表面に亜鉛又は亜鉛系合金めつきとクロメート被膜とをこの順序にて有し、更に、このクロメート被膜の上に還元剤を含む水溶性樹脂又は水系エマルジョン樹脂による樹脂被膜を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 鋼板の表面に亜鉛又は亜鉛系合金めっきとクロメート被膜とをこの順序にて有し、更にこのクロメート被膜の上に還元剤を含む水溶性樹脂又は水系エマルジョン樹脂による樹脂被膜を有することを特徴する塗装性、耐食性及び耐クロム溶出性にすぐれる表面処理鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、クロメート処理を施した亜鉛又は亜鉛系合金めっき鋼板からのクロムの溶出防止を図ると共に、耐食性及び塗装性を改善した表面処理鋼板に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、亜鉛めっき鋼板は、保管中の白錆防止と耐食性の向上のためにクロメート処理が施されている。このクロメート処理には、クロメート処理後に水洗いし、乾燥する「水洗法」と、クロメート処理を施した後、水洗することなく、直ちに乾燥する「非水洗法」と、電解により被膜形成を行う「電解クロメート法」とが知られている。このようなクロメート処理を施した亜鉛めっき鋼板は、家電製品、事務機器、自動車等に広く用いられている。

【0003】 これらのクロメート処理鋼板は、使用に際して、加工後の油除去や塗装前の表面清浄のために、アルカリ液で洗浄することが多いが、このような洗浄処理を施すと、有害な 6 価クロムがクロメート被膜から洗浄液や水洗水等に溶出し、この廃液処理に費用を要するという問題がある。上述したクロメート処理のうち、水洗法及び電解クロメート法によるクロメート被膜は、耐溶出クロム性にすぐれていることが経験的に知られているが、それでも、尚、十分ではなく、そのうえ、加工後の耐食性に著しく劣る問題がある。他方、非水洗法によるクロメート被膜は、一般に、耐食性にすぐれるものの、耐クロム溶出性に劣っている。

【0004】 そこで、環境問題の点から、廃液中のクロムが厳しく規制されている近年においては、耐溶出クロム性にすぐれた表面処理鋼板が強く要求されるに至っており、種々の提案がなされている。例えば、特開平 4-28878 号公報には、上記非水洗法によるクロメート被膜の耐クロム溶出性の改良法として、クロメート液を塗布し、板温 150～250℃で乾燥させた後、樹脂を塗布し、再び 150～250℃で乾燥して、表面処理する方法が提案されている。しかし、この方法では、クロメート処理及び樹脂被膜の乾燥温度を高くする必要があるので、既存の設備を大幅に改造する必要があり、更に、樹脂被膜の厚さを厚くしなければならない問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来のクロ

メート処理を施した亜鉛又は亜鉛系合金めっき鋼板（以下、単に亜鉛系めっき鋼板という。）における上記した問題を解決するためになされたものであつて、耐溶出クロム性と共に、耐食性及び塗装性を改善した表面処理鋼板、即ち、樹脂による表面処理を施してなるクロメート処理亜鉛系めっき鋼板の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明による塗装性、耐食性及び耐クロム溶出性にすぐれる表面処理鋼板は、鋼板の表面に亜鉛又は亜鉛系合金めっきとクロメート被膜とをこの順序にて有し、更にこのクロメート被膜の上に還元剤を含む水溶性樹脂又は水系エマルジョン樹脂による樹脂被膜を有することを特徴する。

【0007】 かかる本発明による比表面積鋼板は、鋼板の表面に亜鉛又は亜鉛系合金めっきを施して、亜鉛系めっき鋼板を得、これにクロメート処理を行い、更に、その上に還元剤を含む水溶性樹脂又は水系エマルジョン樹脂（以下、水性樹脂という。）を塗布し、乾燥させて、樹脂被膜を形成させることによって得ることができる。

【0008】 本発明の方法において、鋼板の表面に施す上記クロメート処理は、前述した水洗法、非水洗法及び電解法のいずれでもよい。

【0009】 本発明において、クロメート被膜の上に塗布する水性樹脂は、用いる還元剤と安定に混合する樹脂であれば、特に限定されることなく、目的に合わせて、種々のものが用いられる。一般的には、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等や、それらの変性された水溶性又は水系エマルジョン樹脂を挙げることができる。これらの樹脂は、1 種又は 2 種以上の混合物として用いられる。

【0010】 本発明において、上記還元剤としては、上記樹脂と安定に混合することができれば、特に、限定されるものではないが、例えば、グリセリン、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール等が好ましく用いられる。前記水性樹脂へのこれら還元剤の添加量は、固形分換算にて、樹脂 100 重量部に対し 2～20 重量部の範囲である。還元剤の樹脂への添加量が樹脂 100 重量部に対して 2 重量部よりも少ないときは、得られる樹脂被膜が耐クロム溶出性に効果が乏しく、他方、20 重量部を越えるときは、得られる樹脂被膜が耐食性及び塗装性に劣る傾向がある。

【0011】 クロメート被膜の上に還元剤を含む水性樹脂を塗布するには、クロメート処理を水洗法又は電解法によって行ったときは、クロメート処理の後、水洗し、クロメート被膜を乾燥して、水性樹脂を塗布するか、又は処理の後、被膜が未乾燥のまま、その上に水性樹脂を塗布してもよい。クロメート処理を非水洗法にて行ったときは、亜鉛又は亜鉛系合金めっき鋼板にクロメート液

を塗布した後、乾燥することが必要である。この乾燥は、特に限定されるものではないが、通常、板温度を50℃～120℃とし、このような乾燥を行った後に、水性樹脂を塗布すればよい。

【0012】水性樹脂をクロメート被膜上に塗布するには、例えば、水性樹脂を噴霧し、ロールで絞る方法や、ロールコート法によればよいが、通常、後者が好ましい。還元剤を含む水性樹脂の塗布量は少なくとも0.1 g/m²以上であり、好ましくは、0.3～1.0 g/m²の範囲である。水性樹脂の塗布量が0.1 g/m²よりも少ないときは、得られる樹脂被膜の耐クロム溶出性の効果が不十分である。

【0013】本発明による表面処理鋼板が耐クロム溶出性にすぐれる理由は、クロメート被膜と樹脂被膜の界面で樹脂中の還元剤がクロメート被膜の6価クロムを3価クロムに還元するためと考えられる。

【0014】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0015】実施例1

電気亜鉛めっき鋼板に無水クロム酸(20 g/l)、ケイ酸コロイド(20 g/l)及び酢酸コバルト(1 g/l)からなるクロメート液を塗布した後、90℃(板温60℃)で20秒間乾燥した。次いで、その上にポリエチレングリコール(10 g/l)を含むポリウレタン樹脂(120 g/l、第一工業製薬(株)製)をロールコートにて塗布し、110℃(板温85℃)で20秒間乾燥した。このようにして得られた表面処理鋼板におけるCr付着量は30 g/m²、樹脂被膜付着量は0.65 g/m²であった。この表面処理鋼板の表面処理後の日数と表面処理鋼板からのクロム溶出量との関係を図1に示す。表面処理して3日目から耐クロム溶出性の効果が顕著に発揮されている。

【0016】比較例1

電気亜鉛めっき鋼板に水洗法によるクロメート処理(日本パーカーライジング製イジンクロム357を50℃で10秒スプレー)を行った後、水洗及び乾燥を行った。

【0017】実施例2

電気亜鉛めっき鋼板に比較例1と同様にしてクロメート処理を行った後、水洗、乾燥した。次いで、その上にグリセリン(10 g/l)を含むポリウレタン樹脂(120 g/l、第一工業製薬(株)製スーパーフレックス100)をロールコートにて塗布し、炉温120℃で20秒間乾燥した。

【0018】比較例2

電気亜鉛めっき鋼板に無水クロム酸(20 g/l)と硫酸(0.2 g/l)とからなる温度40℃のクロメート液を用いて、鋼板を陰極として、5 A/dm²の電流密度で電解して、電解クロメート処理を行った後、水洗、乾燥

を行った。

【0019】実施例3

電気亜鉛めっき鋼板に比較例2と同様にして電解クロメート処理を行った後、水洗、乾燥を行い、その上に実施例2と同じ組成の水性樹脂をロールコートで塗布し、炉温120℃で20秒間乾燥した。

【0020】比較例3

電気亜鉛めっき鋼板に無水クロム酸(20 g/l)とケイ酸コロイド(0.2 g/l)と酢酸コバルト(1 g/l)とからなるクロメート処理液を塗布した後、水洗することなく、直ちに90℃(板温、60℃)で20秒間乾燥した。

【0021】実施例4

比較例3と同様にして得たクロメート処理鋼板にポリエチレングリコール(10 g/l)を含むアクリルースチレン樹脂(110 g/l、旭化成工業(株)製ポリロン-A45)を乾燥後の樹脂被膜量が0.2 g/m²になるようにロールコートで塗布し、炉温120℃で20秒間乾燥した。

【0022】実施例5

実施例4と同じ方法において、樹脂被膜量を0.7 g/m²とした。

【0023】比較例4

実施例4と同じ方法において、樹脂被膜量を0.05 g/m²とした。

【0024】以上の実施例と比較例によって表面処理したクロメート処理亜鉛めっき鋼板を25℃で7日間保管した後、評価試験を行った。表1に樹脂被膜量及び評価結果を示す。評価方法は、下記のとおりである。

① 耐クロム溶出性

50×50mmの試験片10枚を純水300ml中で2分間煮沸し、溶出したクロムを原子吸光分析法にて測定した。

② 耐食性

エリクセン試験機で6mmの高さに押出し、塩水噴霧試験を行い、白錆が5%に達する時間で評価した。

【0025】③ 塗装性

1次密着性

アクリル系塗料(関西ペイント(株)製)を厚さ20μmに塗布し、焼付けた試験片に1mm間隔の基盤目を100個描いた後、エリクセン試験機で6mm高さに押出し、セロテープテストにより評価した。

【0026】2次密着性

塗装試験片を純水中で1時間煮沸した後、1次密着性と同様の試験を行った。1次及び2次密着性の評価は以下によった。◎は剥離なし、○は剥離1～5個、△は剥離6～15個、×は剥離16～50個を示す。

【0027】

【表1】

		被 膜 量		溶出クロム量 (mg/m^2)	耐食性 (hr)	塗 装 性	
		Cr (mg/m^2)	樹脂 (g/m^2)			1次密着	2次密着
実施例	2	28.3	0.65	0.02 mg/m^2	>240	◎	◎
	3	32.6	0.65	0.01	>240	◎	◎
	4	34.5	0.20	0.04	>240	◎	○
	5	34.5	0.70	0.02	>240	◎	◎
比較例	1	28.3	—	2.3	>24	◎	△
	2	32.6	—	1.8	>24	◎	○
	3	34.5	—	13.6	48	×	×
	4	34.5	0.05	1.1	72	◎	×

【0028】

【発明の効果】以上のように、本発明による表面処理鋼板は、鋼板の表面に亜鉛又は亜鉛系合金めっきとクロメート被膜とをこの順序にて有し、更にこのクロメート被膜の上に還元剤を含む水溶性樹脂又は水系エマルジョン樹脂による樹脂被膜を有しており、クロメート被膜からの耐クロム溶出性にすぐれるのみならず、塗装性及び耐

食性にもすぐれている。

【図面の簡単な説明】

【図1】は、クロメート処理を施した亜鉛又は亜鉛系合金めっき鋼板に、本発明に従って樹脂被膜を形成させてなる表面処理鋼板について、その製造後の経過時間とクロメート被膜からのクロム溶出量との関係を示すグラフである。

【図1】

